

В.Ю. КАУЛІН, І.Г. КРУТЬКО, канд. техн. наук, ДонНТУ, г. Донецьк

ВПЛИВ ХЛОРВМІСНИХ ПОЛІМЕРІВ НА СКЛАД ТА СТРУКТУРУ КАМ'ЯНОВУГІЛЬНОГО ПІКУ

Досліджено вплив хлорвмісних полімерів на склад та структуру кам'яновугільного пеку. Модифікація кам'яновугільного пеку полівінілхлоридом в комбінації з антраценовою фракцією дає можливість одержати кам'яновугільний пік з заданими полімерними властивостями і використовувати його в якості полімерної матриці при створенні дисперсонаповнених полімерних композитів.

Influence of polymers which contain chlorine on composition and structure of coal tar pitch was researched. Coal tar pitch modification by polyvinylchloride in combination with anthracene fraction gives a possibility to get a coal tar pitch with the set polymeric properties and to use it as polymeric matrix while creation of disperse-filled polymeric compos.

Кам'яновугільний пік – залишок, отриманий при ректифікації смоли, який являє собою продукт чорного кольору, однорідний за зовнішнім виглядом і складається в основному з висококиплячих багатокільчастих ароматичних і гетероциклічних сполук. Це наймасовіший продукт переробки кам'яновугільної смоли [1]. Потенціальні ресурси піку в коксохімічній промисловості України оцінюються в приблизно 500 тис. т на рік.

Основна маса кам'яновугільного піку, що складає близько 25 % від його ресурсів використовується для виробництва пікового коксу та в'язучого матеріалу, що йдуть на виготовлення електродної продукції. Однак в останні роки спостерігаються неконтрольовані коливання складу та властивостей кам'яновугільних піків, в основному, через зміну властивостей кам'яновугільних смол. Ця обставина суттєво вплинула на попит кам'яновугільного піку в бік його зниження.

Внаслідок вищесказаного стає актуальним пошук нових шляхів раціонального використання хімічного потенціалу кам'яновугільного піку.

Окрім того, слід відмітити, що в наш час спостерігається тенденція до створення полімерних матеріалів за участі вуглецю (або вуглецевих матеріалів), зокрема до використання графіту. Одним з таких вуглецевих матеріалів може бути й кам'яновугільний пік.

Через складність хімічного складу піку його характеризують груповим складом. Пік складається з α -, β - і γ -фракцій. β -фракція являє собою плавку

речовину чорного кольору с коричневим відтінком та блискучою поверхнею, пластична та може витягуватися в нитки. Молекулярна маса 480 – 500. Вміщує 3 – 6-тикілчасті конденсовані ароматичні та гетероциклічні сполуки, які представлені конденсованою ароматикою, конденсованими гетероциклами та гетероатомами S, N, O і функціональними групами CN, NH, CO, у незначних кількостях виявлені гідроароматичні та циклопарафінові сполуки. Якщо піку властивий полімерний характер, то полімерні властивості обумовлені передусім фізико-хімічними властивостями β -фракції [2, 3].

Однак, для того, щоб використовувати кам'яновугільний пік в якості полімерної матриці для створення композиційних полімерних матеріалів, його полімерні властивості слід посилювати.

Однією зі специфічних особливостей полімерів є їх здатність до різкої зміни властивостей при додаванні незначних добавок низькомолекулярних речовин. Враховуючи таку властивість, пік можна піддавати модифікації з метою направленої зміни його властивостей.

Вся система кам'яновугільного піку знаходиться в нерівноважному стані, і на будь-яку хімічну дію система відповідає незворотними змінами у співвідношенні мономерних, олігомерних і висококонденсованих складників.

Нами в лабораторних умовах були проведені дослідження щодо впливу хлорвмісних добавок на груповий склад і структуру кам'яновугільного піку. Пік піддавався термообробці в термостаті за температури 120 °C на протязі 1 години з певною кількістю відповідного реагенту.

Перхлорвініл є продуктом хлорування полівінілхлориду, вміст хлору 61 – 65 %, вологість 0,3 %, температура розкладання 140 – 145 °C.

Результати досліджень показані в таблиці. Перхлорвініл комбінували також з поліненасиченими кислотами (ПНК) та дибутилфталатом (ДБФ), який грав роль пластифікатору.

Аналіз отриманих даних показав, що ПХВ посилює процеси поліконденсації, які призводять до збільшення в 2,1 рази вмісту α -фракції за рахунок інтенсифікації в 1,9 рази процесу деструкції β -фракції і знижує кількість летучих речовин, що виділяються, в 3 рази. Таке зростання вмісту висококоденсованої складової піку (α -фракції) за рахунок менш конденсованих призводить до ущільнення його структури і, відповідно, до суттєвого збільшення температури розм'якшення.

До того ж отриманий ПХВ-пікополімер володіє низькою текучістю, що сильно затрудняє його переробку.

Модифікація кам'яновугільного піку перхлорвінілом

№ досл.	Модифікатори, %		Пласти- фікатор, %	Зміна групового складу, %				Втрата ма- си у вигляді ле- тучих речо- вин, %	Тепло- стій- кість за Віком, °С
				$\Delta\alpha$	$\Delta\beta$	$\Delta\gamma$	$\Delta(\alpha+\beta)$		
1	ПХВ, 10	-	-	11,45	-15	1,3	-3,55	2,0	68
2	ПХВ, 10	ПНК, 10	-	11,75	-11,1	-3,8	0,65	3,2	80
3	ПХВ, 10	-	ДБФ, 10	8,75	-15,1	1,7	-6,35	4,7	58

$$\Delta\alpha=(\alpha_0-\alpha)/\alpha_0; \Delta\beta=(\beta_0-\beta)/\beta_0; \Delta\gamma=(\gamma_0-\gamma)/\gamma_0,$$

де $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$ – вміст відповідної фракції у вихідному кам'яновугільному піці;

α, β, γ – вміст відповідної фракції в кам'яновугільному піці після обробки.

Лабораторні дослідження продовжили, використовуючи хлорвмісний полімер - полівінілхлорид (ПВХ).

Полівінілхлорид – полярний полімер з високою міжмолекулярною взаємодією, з активними функціональними групами й подвійним зв'язком.

Це аморфний полімер з температурою склування 70 – 80 °С. За розчинністю, адгезією та еластичністю ПВХ поступається перхлорвінілу, однак більш термостійкий і важче відщеплює хлор.

При термохімічній обробці піку в присутності ПВХ та антраценової фракції істотно змінюється його груповий склад.

При додаванні до піку антраценової фракції від 5 до 10 % відбувається зростання вмісту β -фракції від 1 до 4,1 %.

Додавання полівінілхлориду від 1 до 10 % до суміші піку з 10 % антраценової фракції призводить до ще більшого накопичення β -фракції від 4,1 до 10,7 % . Результати виражені графічно на рисунку.

Додавання хімічних добавок впливає і на теплостійкість кам'яновугільного піку.

Додавання антраценової фракції в кількості від 5 до 10 % зменшує температуру розм'якшення піку за Віком після термообробки з 55 до 39 °С, що вказує на високу пластифікуючу дію цього реагенту.

При додаванні до суміші піку з 10 % антраценової фракції полівінілхлориду в кількості від 1 до 10 % температура розм'якшення збільшується до 51 °С. Це свідчить про структурування кам'яновугільного піку з посиленням міжфазної та міжмолекулярної взаємодії.

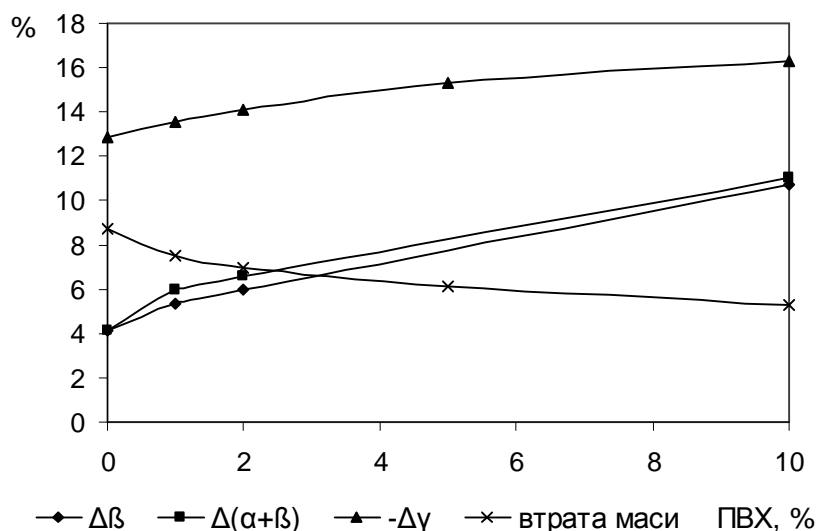


Рисунок – Вплив кількості модифікатора ПВХ на груповий склад суміші
Пік – Антраценова фракція – ПВХ

Висновки.

Таким чином, ПВХ є активнішим модифікатором у порівнянні з ПВХ. Але використання ПВХ-модифікатору руйнує основну полімерну складову кам'яновугільного піку – β -фракцію, тому такий пік не може бути використаний в якості полімерного в'язучого.

Модифікація кам'яновугільного піку полівінілхлоридом в комбінації з антраценовою фракцією дає можливість отримати кам'яновугільний пік із заданими полімерними властивостями і використовувати його в якості полімерної матриці при створенні дисперсно-наповнених полімерних композитів.

Список літератури: 1. Привалов В. Е. Каменноугольный пек / В.Е. Привалов, М.А. Степаненко. – М.: Металургія, 1981. – 208 с. 2. Литвиненко М. С. Химические продукты коксования для полимерных материалов / М.С. Литвиненко. – Х.: Черная и цветная металлургия, 1962. – 428 с. 3. Пітюлін І.Н. Науково-технічні основи створення кам'яновугільних вуглецевих матеріалів для великогабаритних електродів: Монографія / І.Н. Пітюлін. – Х., 2004. – 480 с.

Поступила до редколегії 22.03.10